

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-085373

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl. H01L 21/304
B24B 37/00
C09K 3/14

(21)Application number : 11-263859

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1999

(72)Inventor : HIRAI KEIZO
HAGA KOJI
SAKURADA TAKASHI

(54) CMP POLISHING LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flat surface, without a flaw, with a large polishing speed ratio between a silicon oxide film and a silicon nitride film by, related to a CMP polishing liquid, diffusing the abrasive grain with organic compound sticking to it by a specified range of wt.% in water.

SOLUTION: The abrasive grain such as silicon oxide, silicon nitride, aluminum, zirconia, cerium oxide, boron nitride, diamond, and hard carbon, etc., to which an organic compound using an anionic surfactant, by 5-30 wt.%, such as alphaolefinsulfonate, alkyl benzene sulfonate, alkyl benzene sulfonate salt, alkyl sulfate, methyl taurine acid salt is sticking, is diffused in water to constitute a CMP(chemical-mechanical) polishing liquid. Thus, a surface, which is to be polished, is flattened without a flaw, with a large polishing speed ratio between a silicon oxide film and a silicon nitride film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号 √
特開2001-85373
(P2001-85373A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D 3 C 0 5 8
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-263859

(22) 出願日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 平井 圭三

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 芳賀 浩二

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CMP研磨液

(57) 【要約】

【課題】 被研磨面を、傷なく、酸化珪素膜と窒化珪素膜の研磨速度比を大きく、凸部を選択的に研磨でき、高平坦化することが可能であるCMP研磨液を提供する。

【解決手段】 砥粒に対して5～30重量%の有機化合物が付着している砥粒を水中に分散してなるCMP研磨液。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 砥粒に対して 5～30 重量%の有機化合物が付着している砥粒を水中に分散してなる CMP 研磨液。

【請求項 2】 砥粒に付着している有機化合物と水中に溶解又は分散している有機化合物の合計量が砥粒に対して 50～500 重量%である請求項 1 記載の CMP 研磨液。

【請求項 3】 有機化合物が砥粒の表面電荷と反対の電荷を有するイオン系界面活性剤である請求項 1 又は 2 記載の CMP 研磨液。

【請求項 4】 表面電荷がプラスである砥粒にアニオン系界面活性剤が付着している請求項 1、2 又は 3 記載の CMP 研磨液。

【請求項 5】 アニオン系界面活性剤が有機酸とアンモニア又はアミンとを等モル混合して得た塩であり、塩を形成していないフリーのアンモニア又はアミンの割合が 10 モル%以下である請求項 4 記載の CMP 研磨液。

【請求項 6】 0.5～10 重量%の酸化セリウム粒子を砥粒として含有する請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の CMP 研磨液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子製造工程のうち、層間絶縁膜の平坦化工程又はシャロー・トレンチ分離の形成工程等において使用される CMP (Chemical Mechanical Polishing) 研磨液及び研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】超大規模集積回路の分野において実装密度を高めるために種々の微細加工技術が研究、開発されており、既に、デザインルールは、サブハーフミクロンのオーダーになっている。このような厳しい微細化要求を満足するための技術の一つに CMP 技術がある。この技術は、半導体装置の製造工程において、露光を施す層を完全に平坦化し、露光技術の負担を軽減し、歩留まりを安定させることができるため、例えば、層間絶縁膜の平坦化やシャロー・トレンチ分離等を行う際に必須となる技術である。

【0003】従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition、化学的蒸着法)、低圧 CVD 等の方法で形成される酸化珪素絶縁膜等を平坦化するための CMP 研磨液として、コロイダルシリカを研磨粒子とする高 PH (ペーハー) の研磨液が多用されてきた。しかしながら、この研磨液には、酸化珪素膜の研磨速度が十分ではない、ウエハ全面が均一に削れない (すなわち高平坦化できない)、あるいはスクラッチと呼ばれる研磨傷が多い等の問題がある。

【0004】CMP 研磨液は、上記した絶縁膜の平坦化

以外に、シャロー・トレンチ分離の形成工程においても使用されている。デザインルール 0.5 μm 以上の世代では、集積回路内の素子分離に LOCOS (シリコン局所酸化) 法が用いられてきたが、素子分離幅をより狭くするため、シャロー・トレンチ分離法が用いられている。シャロー・トレンチ分離法では、基板上に成膜した余分の酸化珪素膜を除くために CMP が使用され、研磨を停止させるために、酸化珪素膜の下に窒化珪素膜がストッパとして形成されるのが一般的である。したがって、酸化珪素膜研磨速度は窒化珪素膜研磨速度よりできるだけ大きいことが望ましい。しかし、従来のコロイダルシリカを用いた研磨液は、酸化珪素膜と窒化珪素膜の研磨速度比が高々 3 程度と小さく、シャロー・トレンチ分離用としては実用的ではない。

【0005】一方、フォトリソマスクやレンズ等のガラス表面研磨剤としては、酸化セリウムを用いた研磨液が多用されている。酸化セリウム研磨液は研磨傷が発生し難く、また、研磨速度が早いという特長を有する。そのため、酸化セリウム研磨液を半導体用研磨液として適用する検討が近年行われているが、未だコロイダルシリカを用いた研磨剤にとって変わるには至っていない。その理由は、コロイダルシリカを用いた研磨剤の問題点のうち研磨速度と研磨傷については、十分に吟味した酸化セリウム粒子を用いることで良い結果が得られつつあるが、高平坦化及び酸化珪素と窒化珪素の研磨速度比の点で十分な特性を示す酸化セリウム研磨液がなかったためである。

【0006】特開平 8-302338 号公報には、研磨粒子を含有した研磨粒子水溶液に増粘剤を添加した高粘性スラリーを用いる方法が提案されており、粒子の凝集沈殿がないため傷が少なく、より少ないスラリー使用量で研磨できるとされているが、凸部を選択的に研磨して高平坦化できる等の効果はない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】請求項 1～6 記載の発明は、被研磨面を、傷なく、酸化珪素膜と窒化珪素膜の研磨速度比を大きく、凸部を選択的に研磨でき、高平坦化することが可能である CMP 研磨液を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、砥粒に対して 5～30 重量%の有機化合物が付着している砥粒を水中に分散してなる CMP 研磨液に関する。また、本発明は、砥粒に付着している有機化合物と水中に溶解又は分散している有機化合物の合計量が砥粒に対して 50～500 重量%である前記の CMP 研磨液に関する。また、本発明は、有機化合物が砥粒の表面電荷と反対の電荷を有するイオン系界面活性剤である前記の CMP 研磨液に関する。

【0009】また、本発明は、表面電荷がプラスである

砥粒にアニオン系界面活性剤が付着している前記のCMP研磨液に関する。また、本発明は、アニオン系界面活性剤が有機酸とアンモニア又はアミンとを等モル混合して得た塩であり、塩を形成していないフリーのアンモニア又はアミンの割合が10モル%以下である前記のCMP研磨液に関する。また、本発明は、0.5～10重量%の酸化セリウム粒子を砥粒として含有する前記のCMP研磨液に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における砥粒としては、例えば、酸化珪素、窒化珪素、アルミナ、ジルコニア、酸化セリウム、窒化ほう素、ダイヤモンド、硬質カーボン等が挙げられる。研磨特性の点から酸化セリウム粒子が好ましい。CMP研磨液の取り扱いやすさから砥粒の使用量はCMP研磨液中0.5～10重量%とすることが好ましい。

【0011】酸化セリウム粒子は、例えば、炭酸セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウム、しゅう酸セリウム等のセリウムの塩を焼成又は過酸化水素等によって酸化することで作製される。但しこれらの方法により製造された直後の酸化セリウム粒子は凝集しているため、機械的に粉砕することが好ましい。粉砕方法としては、ジェットミル等による乾式粉砕や遊星ビーズミル等による湿式粉砕方法が好ましい。引き続いて、得られた酸化セリウム粒子を水中に分散させる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他にホモジナイザー、超音波分散機、湿式ボールミルなどを用いることができる。なお、本発明の研磨液中に存在する酸化セリウム粒子の大部分はいわゆる二次粒子であり、複数の結晶が集まったものである。

【0012】本発明における有機化合物は、砥粒に付着するものであれば特に制限はないが、水溶性であることが好ましい。かかる有機化合物としては、例えば、アルフォオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、メチルタウリン酸塩、アラニネート塩、スルホコハク酸塩、エーテルスルホン酸塩、エーテルカルボン酸、エーテルカルボン酸塩、アミノ酸塩、ポリカルボン酸型ポリマーの塩等のアニオン系界面活性剤が挙げられ、具体的には、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸アミン塩等が挙げられる。研磨特性の点からポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸アミン塩が好ましい。

【0013】ポリアクリル酸アンモニウム塩又はポリアクリル酸アミン塩は、ポリアクリル酸と、そのカルボキシル基と等モルのアンモニア又はアミンとを混合し、中和反応させ得られるが、塩を形成していないフリーのア

ンモニア又はアミンの割合が10モル%以下のもの（換言すればポリアクリル酸のカルボキシル基の90モル%以上が中和されている）が、高平坦性の点で特に好ましい。なお、塩を形成していないフリーのアンモニア又はアミンの量は、有機溶媒を加えてポリマーを沈殿ろ過した液中のアンモニア又はアミンを定量することによって行える。

【0014】本発明のCMP研磨液では、有機化合物は砥粒に対して5～30重量%付着している必要がある。付着量がこの範囲外であると、被研磨面を、傷なく、酸化珪素膜と窒化珪素膜の研磨速度比を大きく、凸部を選択的に研磨でき、高平坦化することが不可能となる。5重量%未満では、特に被研磨の平坦性が悪くなり、30重量%を超えると特に被研磨面に傷が発生するようになる。また、砥粒に対して5～30重量%の量の有機化合物を砥粒に安定して付着させる点、研磨特性の点等から砥粒に付着している有機化合物と水中に溶解又は分散している有機化合物の合計量が砥粒に対して50～500重量%であることが好ましい。

【0015】なお、砥粒に付着している有機化合物の量及び水中に溶解又は分散している有機化合物の量は、CMP研磨液から砥粒を遠沈法又はろ過法により分離し、分離した砥粒及び液をそれぞれ加熱したときの重量減少率から算出できる。具体的には、分離した砥粒（1g程度）を150℃/1時間乾燥し水をとり冷やした後の重さW1、さらに300℃/2時間加熱し有機物を蒸散させ冷やした後の重さW2とし、 $[(W1 - W2) / W2] \times 100$ により砥粒に付着している有機化合物の量を算出する。また、分離した液（10g程度）を直径5cmのシャーレに入れて150℃/1時間乾燥し、残留した有機化合物の重さを測定し、これから水中に溶解又は分散している有機化合物の量を算出する。

【0016】本発明で、砥粒に対して5～30重量%の量の有機化合物を砥粒に安定して付着させる点、研磨特性の点等から、有機化合物が砥粒の表面電荷と反対の電荷を有するイオン系界面活性剤であることが好ましい。例えば、砥粒として酸化セリウム粒子を用いた場合、有機化合物を含んでいない純水中では酸化セリウム粒子のゼータ電位はプラスとなる傾向が強く、したがってアニオン系界面活性剤を用いることが好ましい。また、やはり酸化セリウム粒子を用いた場合でも、アルカリ性の有機化合物又はアンモニア等のpH調整剤でpHをアルカリ性にすれば、ゼータ電位はプラスとなる傾向が強いので、この場合はカチオン系界面活性剤を用いることが好ましい。

【0017】なお、ゼータ電位がプラスの砥粒とアニオン系界面活性剤の組み合わせの方が、逆の組み合わせに比べて、酸化珪素膜が窒化珪素膜より高速で研磨できるという効果が高いので好ましい。

【0018】なお、本発明のCMP研磨液は、半導体基

板に形成された酸化珪素膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された酸化珪素膜、ガラス、窒化珪素等の無機絶縁膜、フォトマスク・レンズ・プリズムなどの光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザ単結晶、青色レーザLED用サファイヤ基板、SiC、GaP、GaAs等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨することができる。

【0019】

【実施例】次に、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】実施例1

〔酸化セリウム粒子の製造とその水溶液のpH及びゼータ電位〕炭酸セリウム水和物2kgを白金製容器に入れ、750℃で2時間空气中で焼成し粉碎して酸化セリウム粒子を得た。この酸化セリウム粒子が水に対して0.01重量%になるように脱イオン水を加えた液でpH及びゼータ電位を測定したところ、それぞれ6.1及び+15mVであった。

【0021】〔CMP研磨液の調整〕上記酸化セリウム粒子、アクリル酸とアクリル酸メチルを1:1（モル比）で共重合し、アンモニアで中和した重量平均分子量4,000のアニオン系ポリマー（フリーアンモニアの割合は3%）及び純水を、酸化セリウムが2重量%、前記アニオン系ポリマーが酸化セリウムに対して1重量%となるように混合し、横型湿式超微粒分散粉碎機を用いて1400min⁻¹で120分間粉碎処理をしてスラリーを得た（これをスラリーAとする）。得られたスラリーA中の酸化セリウム粒子に付着している前記アニオン系ポリマー量及び水中に溶解している前記アニオン系ポリマー量を定量した結果、酸化セリウムに対して0.45重量%のポリマーが酸化セリウム粒子に付着し、酸化セリウムに対して0.55重量%のポリマーが水中に溶解していた。また、スラリーAを酸化セリウム粒子が水に対して0.01重量%になるように希釈してpH及びゼータ電位を測定した結果、それぞれ6.5及び-5mVであった。

【0022】次に、スラリーAに、上記ポリマーが酸化セリウムに対して200重量%となる量の前記アニオン系ポリマーを追加混合してスラリーを得た（これをスラリーBとする）。得られたスラリーB中の酸化セリウム粒子に付着している前記アニオン系ポリマー量及び水中に溶解している前記アニオン系ポリマー量を定量した結果、酸化セリウムに対して6重量%のポリマーが酸化セリウム粒子に付着し、酸化セリウムに対して194重量%のポリマーが水中に溶解していた。また、スラリーBを酸化セリウム粒子が水に対して0.01重量%になるように希釈してpH及びゼータ電位を測定した結果、それ

ぞれ7.1及び-25mVであった。

【0023】スラリーBをCMP研磨液として用い、実際に8インチウエハ上の酸化珪素膜及び窒化珪素膜を荏原（株）製CMP研磨装置で研磨した結果（研磨荷重30kPa、定盤回転数50min⁻¹、研磨液供給量毎分200ml）酸化珪素膜の窒化珪素膜に対する研磨速度比は100であった。また、0.5μmの段差がパターン形成された酸化珪素膜を研磨した結果、段差は300Åとなり、顕微鏡観察した結果、研磨傷も認められなかった。

10 【0024】実施例2

上記スラリーAに、重量平均分子量7000のポリアクリル酸アンモニウム塩（フリーアンモニアの割合は4.5%）を、酸化セリウム粒子に対して400重量%となるように混合してスラリーを得た（これをスラリーCとする）。スラリーCの酸化セリウムに付着しているポリマー量及び水中に溶解しているポリマー量を定量した結果、酸化セリウム粒子に対して25重量%のポリマーが酸化セリウムに付着し、酸化セリウム粒子に対して375重量%のポリマーが水中に溶解していた。また、スラリーCを酸化セリウム粒子が水に対して0.01重量%になるように希釈してpH及びゼータ電位を測定した結果、それぞれ7.15及び-35mVであった。

【0025】スラリーCをCMP研磨液として用い、実施例1と同様に研磨した結果、研磨速度比は50であった。また、0.5μmの段差がパターン形成された酸化珪素膜を研磨した結果、段差は150Åとなり、研磨傷も認められなかった。

【0026】比較例1

30 実施例1で得られたスラリーAをCMP研磨液として用い、実施例1と同様に研磨した結果、酸化珪素膜／窒化珪素膜の研磨速度比はわずかに5であった。また、0.5μmの段差がパターン形成された酸化珪素膜を研磨した結果、段差は3000Å以上残り、凹部がさらに削れるいわゆるディッシングが起きた。

【0027】比較例2

40 実施例1で得られたスラリーAに、重量平均分子量3000のポリアクリル酸アンモニウム塩（フリーアンモニアの割合4.5%）を、酸化セリウム粒子に対して650重量%となるように混合しスラリーを得た（これをスラリーDとする）。スラリーDの酸化セリウムに付着しているポリマー量及び水中に溶解しているポリマー量を定量した結果、酸化セリウム粒子に対して35重量%のポリマーが酸化セリウムに付着し、酸化セリウム粒子に対して615重量%のポリマーが水中に溶解していた。また、スラリーDを酸化セリウム粒子が水に対して0.01重量%になるように希釈してpH及びゼータ電位を測定した結果、それぞれ7.2及び-45mVであった。

50 【0028】スラリーDをCMP研磨液として用い、実施例1と同様に研磨した結果、研磨速度比は25であった。また、0.5μmの段差がパターン形成された酸化

珪素膜を研磨した結果、段差は1100Åとなり、研磨傷も50個認められた。

【0029】

【発明の効果】請求項1～6記載のCMP研磨液は、被

研磨面を、傷なく、酸化珪素膜と窒化珪素膜の研磨速度比を大きく、凸部を選択的に研磨でき、高平坦化することが可能なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 櫻田 剛史

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CB01 CB02 CB03 CB10
DA02 DA17